

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-196389

⑪ Int. Cl.

C 25 B 9/00  
H 01 M 8/02  
8/10

識別記号

307

庁内整理番号

6686-4K  
E-7623-5H  
7623-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)8月29日

審査請求 有 発明の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 改良された固体重合体電解質構造物およびその製造方法

⑯ 特 願 昭61-291664

⑰ 出 願 昭61(1986)12月9日

優先権主張 ⑱ 1985年12月9日 ⑲ 米国(US) ⑳ 806713

㉑ 発 明 者 ジョン エム. マツキ アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイク ジャクソン, ベチュニア 319

㉒ 発 明 者 ジェフリー デー. アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイク ジャクソン, ナスターシャム 207

㉓ 発 明 者 ブルース アール. スミス アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイク ジャクソン, ブラックガム コート 58

㉔ 出 願 人 ザ ダウ ケミカル アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, アボット ロード, ダウ センター 2030

㉕ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

改良された固体重合体電解質構造物および  
その製造方法

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 下記の要素:

(a) 膜シート、

(b) 複数個の触媒活性・導電性粒子、および

(c) 導電性・水透過性マトリックス構造体

を含み、

前記粒子およびマトリックス構造体が互に物理的に、かつ電気的に接触しており、かつ、前記膜シート中に埋め込まれ、又は、前記膜シート上に結合されている、固定重合体電解質構造物。

2. 前記膜シートが炭化水素重合体および弗化炭素重合体から選ばれた少なくとも1種を含んでなる、特許請求の範囲第1項記載の電解質構造物。

3. 前記膜シートが0.0025~0.4mmの厚さと500~2000の当量を有している、特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電解質構造物。

4. 前記複数個の導電性粒子が陽極を構成し、かつ、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、プラチナおよびパラジウムの酸化物、並びに、これらの金属酸化物とフィルム形成性金属酸化物との組合せから選ばれた1員を含んでなる、特許請求の範囲第1項記載の電解質構造物。

5. 前記複数個の導電性粒子が陰極を構成し、かつ、プラチナ族金属およびその酸化物から選ばれた1員を含んでなる、特許請求の範囲第1項記載の電解質構造物。

6. 前記複数個の導電性粒子がルテニウム又はルテニウム酸化物を含んでなる、特許請求の範囲第5項記載の電解質構造物。

7. 前記導電性粒子が、前記膜シートの1面上において陽極を形成し、その反対面において陰極を形成している、特許請求の範囲第1項記載の電解質構造物。

8. 前記導電性粒子が、前記膜シートの1面上において電極を形成し、その反対面上において、多孔性金属板が電極を形成している特許請求の範

図第1項記載の電解質構造物。

9. 前記水透過性・導電性マトリックスが、炭素布帛、炭素紙、炭素フェルト、金属スクリーン、金属フェルト、および多孔質金属板であり、かつ0.05～0.65mmの厚さと600,000～1375マイクローム-cmの抵抗率を有する、特許請求の範囲第1項記載の電解質構造物。

10. 前記水透過性・導電性マトリックスが炭素布帛又は炭素繊維織物である、特許請求の範囲第1項記載の電解質構造物。

11. 下記の工程、すなわち

(a) 結着剤と、複数個の触媒活性・導電性粒子との混合物を調製し、

(b) 前記混合物でフィルムを形成し、

(c) 前記フィルムを、熱可塑性発現状態にある弗化炭素重合体膜に接合させ、

(d) 前記粒子含有フィルムと導電性・水透過性マトリックスとを接合させ、それによって片側上に前記膜を有し、反対側上に前記マトリックスを有し、前記両者の間に複数個の触媒活性粒子含

圧力の加圧処理を施し、

(d) 前記膜/粒子複合体を導電性・水透過性マトリックスと接合して、粒子を含む膜/マトリックス複合体を形成し、そして、

(e) 前記粒子含有膜/マトリックス複合体に、マトリックスの少なくとも1部を、前記粒子含有膜中に埋め込むのに十分な圧力による加圧処理を施す、

工程を含んでなる固体重合体電解質構造物を製造する方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、集電手段と電解質SPE電池中に用いられる埋め込まれ、又は、結着された電極との間の電気抵抗を最少にするような固形重合体電解質(SPE)構造物およびそれを製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

固体重合体電解質(SPE)電池とは、1個又

有フィルムが配置されている積層体を形成し、

そして

(e) 前記積層体に対し前記膜がその熱可塑性発現状態にあるときに、前記膜中に前記マトリックスの一部分を埋め込むのに十分な圧力処理を施す、

工程を含んでなる、固体重合体電解質構造体の製造方法。

12. 前記結着剤がポリテトラフルオロエチレン、又は、熱可塑性発現状態にあるイオン交換活性弗化炭素重合体からなる、特許請求の範囲第1項記載の方法。

13. 下記の工程、すなわち、

(a) 弗化炭素重合体膜を、それが熱可塑性発現状態にある間に、それが軟化する温度に加熱し、

(b) 前記膜が軟化した状態にある間に、前記膜の表面の少なくとも1部分に、複数個の導電性・触媒活性粒子を接合して膜/粒子複合体を形成し、

(c) 前記膜/粒子複合体に、前記粒子の少なくとも1部分を、前記膜中に埋め込むのに十分な

は2個の電極が重合体イオン交換膜中に結着され、又は、埋め込まれている電池のことである。このような電池は当業界によく知られており下記米国特許、

第4,315,805号、Darlingtonその他(1982年2月16日)、

第4,364,815号、Darlingtonその他(1982年12月12日)、

第4,272,353号、Lawrence、その他(1981年6月9日)、

および

第4,394,229号、Korach(1983年7月19日)、において詳細に論じられている。

SPE電池において、集電手段は電極に向かって押圧されかつそれに接合し、電力供給源から電極に流れる電流の通路を形成する。この集電手段は導電性の水透過性マトリックスであって、これは種々の形、サイズ、および種類をとり得るものであり、例えば金属の窓網、パンチ穿孔された金属板、エキスパンデッドメタル、およびこれらの類似物

などを包含する。下記の米国特許は、一般に使用されている集電手段の例を記載している。

第 4,299,674号、Korach (1981年11月10日)

第 4,468,311号、de Mora その他 (1984年 8 月 28日)

第 4,215,183号、MacLeod (1980年 7 月 29日)

SPE電池はしばしば、埋め込まれた、又は結着された電極と電極に向って押圧された集電手段との間の高電気抵抗に起因する大きな問題をかかえている。当業界の多くの当業者は、種々の方法によりこの高抵抗問題を解決しようと試みている。この解決法のあるものは米国特許第 4,468,311号、Moraその他 (1984年 8 月 28日) に示されているようなマットレスを使用すること、又は、米国特許第 4,239,396号、Allea その他 (1981年10月 6 日) に記載されているように、集電手段として作用する導電性炭素布帛に、電気的触媒を直接塗布することなどを包含する。

以下余白

明の方法は、

下記の工程、すなわち

(a) 結着剤と、複数個の触媒活性・導電性粒子との混合物を調製し、

(b) 前記混合物でフィルムを形成し、

(c) 前記フィルムを、熱可塑性発現状態にある弗化炭素重合体膜に接合させ、

(d) 前記粒子含有フィルムと導電性・水透過性マトリックスとを接合させ、それによって片側に前記膜を有し、反対側に前記マトリックスを有し、前記両者の間に複数個の触媒活性粒子含有フィルムが配置されている積層体を形成し、

そして

(e) 前記積層体に対し前記膜がその熱可塑性発現状態にあるときに、前記膜中に前記マトリックスの一部分を埋め込むのに十分な圧力処理を施す、工程を含んでなるものである。前述の固体重合体電解質構造物を製造する本発明の他の方法は、下記の工程、すなわち、

(a) 弗化炭素重合体膜を、それが熱可塑性発

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、電解質 SPE電池において、その中に用いられる集電手段と、埋め込まれた、又は結着された電極との間の電気抵抗を最小にすることのできる固体重合体電解質 (SPE) 構造物およびその製造方法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は上記問題点を解決するための固体重合体電解質構造物に関するものであって、

下記の要素：

(a) 膜シート、

(b) 複数個の触媒活性・導電性粒子、および

(c) 導電性・水透過性マトリックス構造体

を含み、

前記粒子およびマトリックス構造体が互に物理的に、かつ電気的に接触しており、かつ、前記膜シート中に埋め込まれ、又は、前記膜シート上に結合されている、ものである。

上記の固体重合体電解質構造物を製造する本発

現状態にある間に、それが軟化する温度に加熱し、

(b) 前記膜が軟化した状態にある間に、前記膜の表面の少なくとも 1 部分に、複数個の導電性・触媒活性粒子を接合して膜/粒子複合体を形成し、

(c) 前記膜/粒子複合体に、前記粒子の少なくとも 1 部分を、前記膜中に埋め込むのに十分な圧力の加圧処理を施し、

(d) 前記膜/粒子複合体を導電性・水透過性マトリックスと接合して、粒子を含む膜/マトリックス複合体を形成し、そして、

(e) 前記粒子含有膜/マトリックス複合体に、マトリックスの少なくとも 1 部を、前記粒子含有膜中に埋め込むのに十分な圧力による加圧処理を施す、

工程を含んでなるものである。

(作用および実施例)

添付図面において本発明の固体重合体電解質構造物 100 は固体重合体膜 120、複数個の導電性粒子 110、および導電性水透過性マトリックス 130

を有している。

重合体膜と導電性粒子と、導電性・水透過性マトリックス（これは集電手段として作用し、電力供給手に接続されている）との間の密接な接触の結果、電気エネルギーの流れに対する抵抗は最小にされ、従って電池は従来技術のSPE構造物を用いている電池よりも、より効率よく作動する。

本発明のSPE構造物（電極）は、導電性粒子が、重合体膜の片側又は両側に結着され、又は埋め込まれた態様を包含する。

添付図面は、このようなSPE構造体（電極）100を示す。この構造物は、重合体膜120と、その中に埋め込まれている多数の導電性粒子110を有するものである。

この粒子110は、導電性・水透過性マトリックス130と物理的に、かつ電気的に接触しており、マトリックス130は、また膜120中に埋め込まれている。

この膜は、陽極区西室を陰極区西室から分けるもので、陽極区西室と陰極区西室との間を通過す

る流体および/又は、イオンの種類および量を制限する。膜は単一層膜であってもよく、或は多層複合膜であってもよい。

膜は、弗化炭素系重合体材料、又は、炭化水素系重合体材料から構成されていてもよい。このような膜原料は当業界ではよく知られているものである。しかしながら好ましくは、弗化炭素系重合体材料が、その良好な化学的安定性の故に、一般に用いられている。

下記の特許に記載されている非イオン性（熱可塑性）ペル弗素化重合体は本発明に使用するのに好適なものである。

#### 米国特許第

3,282,875; 3,909,378; 4,025,405; 4,065,366;  
4,116,888; 4,123,336; 4,126,588; 4,151,052;  
4,176,215; 4,178,218; 4,192,725; 4,209,635;  
4,212,713; 4,251,333; 4,270,996; 4,329,435;  
4,330,654; 4,337,137; 4,337,211; 4,340,680;  
4,357,218; 4,358,412; 4,358,545; 4,417,969;  
4,462,877; 4,470,889; および 4,478,695号、

並びに、欧州特許出願公開№0,027,009号、

これらの重合体は通常 500~2000の範囲の当量値を有している。

導電性粒子が弗化炭素重合体膜中に埋め込まれ得るようにするためには、弗化炭素重合体膜が熱可塑性を発現する状態にあることが望ましい。この弗化炭素重合体膜は、それが製造されたとき、およびそれがイオン交換性状態に形成される為には熱可塑性発現状態にある。この熱可塑性発現状態にあるときは、例えば、膜はイオンの結合した $SO_3Na$ 又は $SO_3H$ 側鎖グループよりも、むしろ $SO_3X$ 側鎖グループ（但し、Xは-F、-CO<sub>2</sub>、-Cl、又は第4級アミンを表わす）を有している。

前記膜を形成する用途に特に好ましい弗化炭素重合体材料は下記に規定されているような第1のタイプのモノマー（I）と、第2のタイプのモノマー（II）との共重合体である。必要により第3のタイプのモノマー（III）がモノマー（I）および（II）と共重合されてもよい。

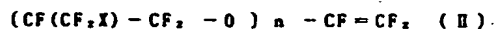
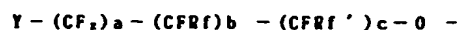
第1のタイプのモノマー（I）は、下記一般式

で表わされる。



但し上式中、ZおよびZ'はそれぞれ他から独立に-H、-Cl、-F、および-CF<sub>3</sub>から選ばれ

る。第2のタイプのモノマー（II）は下記一般式によって表わされる化合物から選ばれた1種以上のモノマーからなるものである。

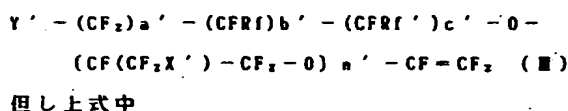


但し上式中、Yは-SO<sub>2</sub>Z''、-CN、-COZ''、およびC(R<sup>1</sup>f)(R<sup>2</sup>f)ORから選ばれ、Z''はI、Br、Cl、F、-ORおよび-NR<sub>2</sub>から選ばれ、Rは1~10炭素原子を有する分岐鎖状又は直鎖状アルキル基又はアリール基であり、R<sup>1</sup>fおよびR<sup>2</sup>fは、それぞれ他から独立に1~10炭素原子を有するペルフルオロアルキル基から選ばれ、R、およびR<sub>2</sub>は、それぞれ他から独立にH、1~10炭素原子を有する分岐鎖状および直鎖状アルキル基、およびアリール基から選ばれ、またa

は0~6、bは0~6、cは0又は1の数を変え、但し $a+b+c$ は0に等しくはなく、XはCl、Br、およびF、並びに、 $n>1$ のときはそれらの混合物から選ばれ、nは0~6の数であり、RfおよびRf'は、それぞれ他から独立にF、Cl、Br、1~10炭素原子を有するペルフルオロアルキル基、および1~10炭素原子を有するフルオロクロアルキル基から選ばれる。

特に好ましいのは、上記式においてYが $-SO_2F$ 、又は、 $-COOCH_3$ であり、nが0、又は、1であり、RfおよびRf'が、 $-F$ であり、Xが $-Cl$ 、又は $-F$ であり、そして $a+b+c$ が2又は3であるモノマーである。

第3のタイプの、必要により用いられるモノマー(Ⅲ)は下記一般式により表わされる化合物から選ばれた1種以上のモノマーからなることが好ましい。



を有するモノマーを成分とする膜において、Y= $-SO_2F$ のとき、150~350℃の範囲の加熱温度が用いられ、或は(Ⅱ)式に規定されたYがY= $-CO_2CH_3$ の膜に対しては150~300℃である。炭化水素重合体を生成成分とする膜の場合は、その炭化水素材料の正確な組成に依存して、100℃から190℃までの温度に加熱される。

例えば、重合体膜を、米国特許第4,330,654号に記載されているように、約1000の当量を有するスルホンフルオリド粉末を、2枚の、ガラス繊維で補強されたポリテトラフルオロエチレンシートの間で、約310℃の温度、および1平方インチ(6.4516 $cm^2$ )当り約0.75トン(13.335 kPa)の圧力下で、約1.25分間加熱加圧することによって製造してもよい。このようにして得られた膜体は、直径1.5 $cm$ から1.8 $cm$ のもので、0.0025 $mm$ から0.4 $mm$ までの、好ましくは0.01~0.25 $mm$ の、最も好ましくは0.05~0.15 $mm$ の厚さを有している。

本発明において導電性、水透過性マトリックスと膜との間を有効に結着することが重要である。こ

Y'はF、ClおよびBrから選ばれ、

a'およびb'は、それぞれ他から独立に0~3の数であり、

c'は0又は1であり、但し $a'+b'+c'$ は0に等しいことはなく、

n'は0~6の数であり

RfおよびRf'は前記と同一であり

X'はF、Cl、およびBr、並びに $n'>1$ のときはこれらの混合物から選ばれる。

Y基のイオン交換性基への変成方法は当業界によく知られており、Y基とアルカリ性溶液との反応からなるものである。

弗化炭素重合体膜が熱可塑性発現の形にある間に、それを加熱して軟化させ、またそれを冷却して硬化することができる。従って、この膜が加熱されているときに、膜中に粒子を容易に押し込むことができる。膜を十分に軟化し、粒子を埋め込むことを可能にするための膜に対する加熱温度は、この膜の化学構造に大きく依存して変化する。しかしながら、一般には、上記式(Ⅱ)の化学構造

のような結着は、結着操作間に外部から圧力処理を施し、または、施さずになし得るものである。しかしながら最良の結着は、一般に、膜と導電性・水透過性マトリックスとを先づ接合させ、無加圧下に約1分間加熱し、次に1平方インチ(6.5416 $cm^2$ )当り1~8トンの圧力で0.2~2分間加圧することにより得られるということが見出されている。

本発明は電極の少なくとも1個が、重合体膜中に埋め込まれた多数の導電性粒子の形状にあることを必要とするものである。これはSPE電極を構成するものである。多数の導電性粒子からなる電極は陰極又は陽極のいずれであってもよい。必要により両電極が膜の互に反対の側に埋め込まれた導電性粒子であってもよい。本明細書における記載の目的のために両電極の形状は、両電極が導電性粒子であるという風に記述されることもあり、また両電極が別個の従来の電極であるという風に記述されることもある。

従来の陽極は、通常水透過性・導電性構造物で

あって、例えばエキスパンデッドメタルのシート、穿孔された板状体、パンチ穿孔された板状体、ダイヤモンド形状の非扁平化エキスパンデッドメタル、又は製造された金属ワイヤーなどを包含する種々の形状やスタイルに形成されている。陽極としての用途に好適な金属は、タンタル、タングステン、コロムビラム、ジルコニウム、モリブデン、および、好ましくは、チタン、並びにこれらの金属を過半成分として含有する合金などを包含する。

必要があれば、陽極は、膜中に埋め込まれた多数の導電性粒子からなるSPE電極であってもよい。電氣的触媒として活性のある陽極材料としての用途に好適な材料は、例えば、プラチナ族金属類、すなわちルテニウム、イリジウム、ロジウム、プラチナ、パラジウムなどの酸化物のような活性化物質を包含し、これらの物質は単独で用いられてもよく、或はフィルム形成性金属の酸化物と組合せて使用してもよい。その他の好適な活性化酸化物は、コバルト酸化物の単独又はそれと他の金属酸化物との組合せなどである。このような活性

化酸化物の例は米国特許第3,632,498号、4,142,005号、4,061,549号、および4,214,971号などに記載されている。

従来の陰極は、通常、例えばエキスパンデッドメタルのシート、穿孔された板状物、パンチ穿孔された板状物、ダイヤモンド形状の非扁平化エキスパンデッドメタル、又は製造された金属ワイヤーなどを包含する種々の形状およびスタイルに形成された水透過性・導電性構造物である。陰極用として好適な金属は、例えば銅、鉄、ニッケル、鉛、モリブデン、コバルト、および、これらの金属を過半成分として含有する合金、例えば低炭素ステンレススチール、など、並びに銀、金、プラチナ、ルテニウム、パラジウム、およびロジウムなどのような物質で被覆された金属又は合金などを包含する。

必要により、上述のように陰極は、重合体膜中に埋め込まれた多数の導電性粒子からなるSPE電極であってもよい。電氣的触媒として活性のある陰極材料として用いるのに好適な材料は、例え

ばプラチナ族金属とその金属酸化物、例えばルテニウムとルテニウム酸化物などを包含する。このような陰極は米国特許第4,465,580号に開示されている。

陽極として、又は、陰極として使用される導電性粒子は、微細に粉碎されていて大きな表面積を有するものであることが好ましい。例えば炭素、又は水素電極燃料電池の場合、 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな表面積を有するプラチナブラック又は、活性炭粉末（平均粒子サイズ10~30ミクロン）上の高表面積プラチナ（ $800 \sim 1800 \text{ m}^2/\text{g}$ ）などは陽極および陰極用として極めて好適なものである。塩素電池の場合、被覆を施してもよいが、この場合、硝酸ルテニウムの温度450℃における2時間の熱分解により、二酸化ルテニウム粒子が調整される。得られた上記酸化物をモルタルと乳剤を用いて陰極しその、325メッシュの篩（44ミクロンより小さい）を通過した部分を、電極作成用使用する。

埋め込まれた粒子を有する膜の表面に対して押

し込まれた導電性・水透過性マトリックスは、SPE電極へ、又はそれから電気エネルギーを伝達するための集電手段として作働し、それは、炭素布帛、炭素紙、炭素フェルト、金属スクリーン、金属フェルト、および多孔性金属シートなどを包含する種々の物質から構成されたものであってもよい。しかしながら導電性・水透過性マトリックスは、炭素布帛であることが好ましい。それは炭素布帛が容易に入手することができ、性能がよく、取り扱いが容易で、かつ、比較的高価でないからである。

この発明において最も好ましく使用される上記布帛は、低電気抵抗を有するものであり、比較的高価でなく、使用に対して十分な強さを有し、かつ、好適な表面特性、例えば粗面度を有して、イオン交換膜と布帛自身との間に良好な結着を得ることができる。また、電極の炭素布帛と電氣的触媒として活性な粒子との間の電氣的接触を良好にすることも好ましい。

本発明において用いるのに好適な炭素布帛のク

イブはStackpole Fibers社から、Panex PWB-3、PWB-6、KFB、およびSWB-8の名称で市販されているもの、およびUnion Carbide社からHCA graphite cloth並びにVCKおよびVCA炭素布帛の名称で市販されているものなどを含めて、種々の供給源から商業的に入手可能である。炭素布帛は、また、Fiberite社から、Celion1000、Celion 3000、Celion6000、Celion12000などの名称で市販されている炭素繊維、又は、Celanese社からC-6、又はC-50の名称で市販されている炭素繊維から製造されたものであってもよい。これらの材料は物理的特性において種々の差異を有するものであるが、しかしそれがその製造工程において、その物理的形狀をそのまま維持するのに十分な強さを有している限り本発明に使用することができる。繊維のサイズや織りのパターンなども変化させることができるが、それは本発明の実施を成功させるための決定的要件ではない。本発明に有用な布帛は好ましくは0.05~0.65mmの厚さと、600,000~1,375マイクロオーム-cmの電気抵抗を有するも

することなどの技法を用いて電気的触媒活性粒子を膜の表面に合体させることができる。このような技法は当業界によく知られているものである。一つの技法として、熱可塑性発現状態にある弗化炭素重合体膜に均一にブラシ処理を施し、炭素粉末に塗布されたプラチナ粒子の使用が含まれる。次に、このようにして被覆された膜を、ガラス繊維で強化されたポリテトラフルオロエチレンのシートの間にはさみ、240℃~310℃の温度で0.5~1トン/6.4516cm<sup>2</sup>(1平方インチ)(6894~13,788kPa)の圧力下で、1~10分間加熱加圧される。次に集電手段を上記のようにして被覆された膜上に重ね、それが粒子と接触するようにし、そしてこの重ね合されたものを240℃~310℃の温度で0.5~1トン/6.4516cm<sup>2</sup>の圧力下で1~10分間加熱加圧することにより、集電手段を被覆された膜に結着させることができる。

SPE電極を形成するために膜上に用いられた粒子の量は、電気的触媒の活性度、そのコストなどに依存して変化させてもよい。クロルアルカ

のである。より好ましくは、本発明に用いられる布帛は約1500マイクロオーム-cmの低抵抗を有するものである。

SPE構造物は、重合体膜を熱可塑性状態で製造することにより製造されまた、必要により次に、集電手段を粒子に結合したり、また、電気的触媒として活性な粒子を膜中に埋め込んでもよい。

この重合体膜は、それを、-SO<sub>3</sub>F側鎖グループを有する場合は、下記の条件下でNaOHと反応させることによりイオン性状態に変成することができる。

条件(1)膜を、約25%水酸化ナトリウム溶液に約90℃の温度で約16時間浸漬する。

条件(2)膜を約90℃の温度に加熱された脱イオン水で2回洗浄し、この洗浄1回当たり30分~60分をかける。

すると前記側鎖グループは-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup>の形となる。Na<sup>+</sup>以外の例えばH<sup>+</sup>のようなカチオンは、実際にはNa<sup>+</sup>に置換することができる。

種々の技法、例えば、押圧、溶剤でスラリーにすること、膜重合体又は他の重合体の粉末と混合

りSPE膜について使用される触媒の量は通常膜の面積1平方センチメートル当り0.4~1.0マイクログラム触媒である。粒子の膜への浸透を防止するために、膜上に付与される粒子の量には上限がある。この上限の値は、膜面積cm<sup>2</sup>当り約25マイクログラム触媒と定められている。

導電性粒子を塗布する一つの方法は、粒子の液体中懸濁液を作成し、この懸濁液を膜上にスプレーし、又は、注下し、液体を蒸発させ、次に粒子を膜中に熱間加圧する。このとき、炭素布帛が合体されていてもよいし、されていなくてもよい。例えばプラチナ粒子と炭素粒子とをジプロモテトラフルオロエタン中に分散してスラリーとし、これを膜上に注下又はスプレーする。ジプロモテトラフルオロエタンは次に蒸発除去される。次に炭素布帛集電手段がこのようにして形成された電極上に熱間加圧される。

本発明のSPE電極を製造する第二の他の方法においては、第1に、ポリテトラフルオロエチレンのような結着剤を用いて結着された、又は、熱



可塑性発現状態にある膜と結着された電気的触媒活性粒子からなる薄いフィルムを製造する。この結着剤／触媒粒子の結合体は多孔質フィルムの形状にあることが好ましい。このフィルムを次に集電手段と膜との間に積層する。例えばこのフィルムを熱可塑性発現状態のイオン交換性膜と、10重量%の3ミクロン炭素粒子上5%プラチナとのブレンドから製造することができる。このブレンドを310℃の温度、1トン/6.4516 $\text{cm}^2$  (13.788kPa)の圧力下で、1.25分間熱間加圧し、0.025 $\text{mm}$ より小さな厚さを有するフィルムを製造する。このフィルムを、炭素布帛電流分配手段と膜との間に、慣用の熱間加圧法により積層することができる。その後、膜／炭素布帛複合体を120℃の温度で大気圧下で約30秒間予備加熱し、次に上記と同一温度で1~2トン/6.4516 $\text{cm}^2$ の圧力下で225秒間加熱し、次に2~3トン/6.4516 $\text{cm}^2$ の圧力下で約60秒間(但し、125℃~140℃の融点を有する炭化水素主体重合体の場合)加熱することにより、炭素布帛を膜中に埋め込むことができる。時

間間隔、温度、および圧力は膜の種類および厚さを選択することにより極めて大巾に変化する。

必要により、炭素布帛が膜中に埋め込まれる前に導電性粒子を炭素布帛に付与してもよい。このような技法は米国特許第4,293,396(1981年10月6日)に記載されているような布帛を調製することを包含するものである。このようにして調製された布帛は、それを膜に接合し、得られた膜／布帛複合体を約240℃の温度で大気圧下で60秒間予備加熱し、次に4~6トン/6.4516 $\text{cm}^2$ の圧力で240℃の温度で40~120秒間にわたって加圧し、その後空気中で20℃~25℃の温度に冷却することにより膜に結着される。

#### (発明の効果)

本発明の固体重合体電解質構造物は、例えば電気エネルギーの連続的生産のための燃料電池、化学的生成物を製造するための電解電池、および電気的エネルギーの間欠的生産のための電池などを包含する広く種々の電気化学的電池に有用なもの

である。

#### 4. 図面の簡単な説明

添付図面は、本発明の固体重合体電解質構造物の構成を示す説明図である。

- 100 --- 電極、
- 110 --- 導電性粒子、
- 120 --- 固体重合体膜、
- 130 --- 導電性水透過性マトリックス。

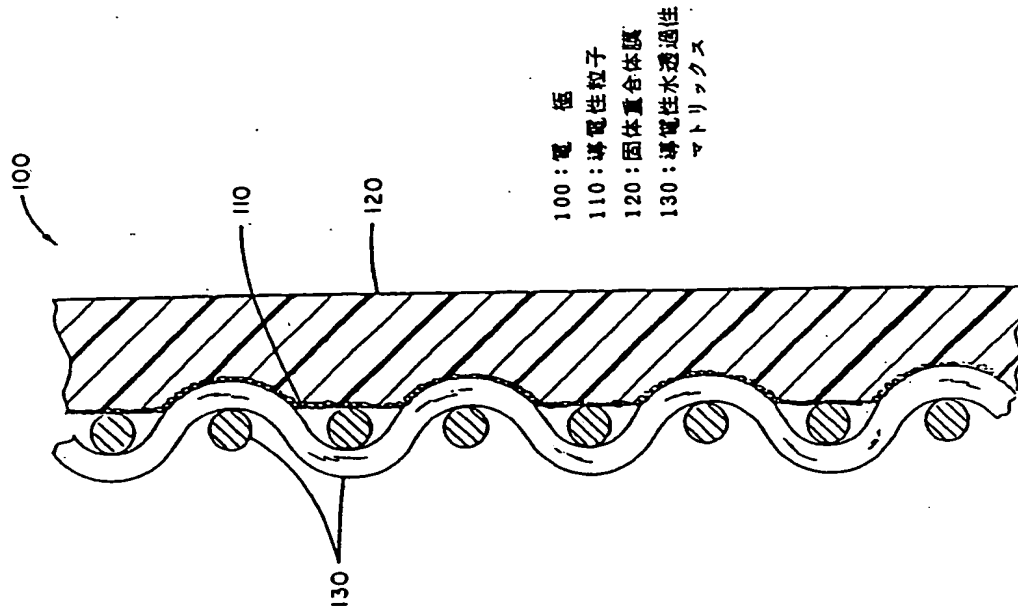
#### 特許出願人

ザ ダウ ケミカル カンパニー

#### 特許出願代理人

弁理士 青 木 朗  
 弁理士 西 銘 和 之  
 弁理士 石 田 敬  
 弁理士 山 口 昭 之  
 弁理士 西 山 雅 也

図面の浄化(内容に変更なし)



第1頁の続き  
優先権主張

②1985年12月9日②米国(U S)②806715  
②1985年12月9日②米国(U S)②806717

手 続 補 正 書 (方式)

昭和62年3月 17 日

特許庁長官 黒 田 明 雄 殿

6. 補正の対象

図 面

7. 補正の内容

図面の浄書(内容に変更なし)

1. 事件の表示

昭和61年特許願第291664号

2. 発明の名称

改良された固体重合体電解質構造物およびその  
製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ザ ダウ ケミカル カンパニー

4. 代 理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青 木 朗

(外4名)

5. 補正命令の日付

昭和62年2月24日(発送日)



8. 添付書類の目録

浄書図面

1 通